b/10

8.

HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

G. v. BUNGE-Basel, P. EHRLICH-Frankfurt a. M., EMIL FISCHER-Berlin, O. HAMMARSTEN-Upsala, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, C. G. HÜFNER-Tübingen, M. JAFFÉ-Königsberg, FR. KUTSCHER-Marburg, E. LUDWIG-Wien, CARL TH. MÖRNER-Upsala, K. A. H. MÖRNER-Stockholm, W. OSTWALD-Leipzig, I. P. PAWLOW-St. Petersburg, C. A. PEKELHARING-Utrecht, E. SALKOWSKI-Berlin, E. SCHULZE-Zürich, H. THIERFELDER-Berlin

herausgegeben von

A. KOSSEL,

Professor der Physiologie in Heidelberg.

Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten.

II. Mitteilung.

Über die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat.

Von

G. Guerrini.

Mit einer Kurvenzeichnung im Text.

Separat-Abdruck aus Band XLVII, Heft 2 und 3.

STRASSBURG
VERLAG VON KARL J. TRÜBNER
1906.

XLVII. BAND, ZWEITES UND DRITTES HEFT.

Inhalt.

	Seite
Waldvogel und **Tintemann.** Zur Chemie des Jecorins	129
Mandel, J. A., und **P. A. Levene.** Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. XII. Mitteilung. Über die Nucleinsäure der Niere	140
Levene, P. A., und **G. B. Wallace.** Über die Spaltung der Gelatine. IV. Mitteilung	143
Levene, P. A., und **W. Beatty.** Über die Fällbarkeit der Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure	149
Levene, P. A., und **J. A. Mandel.** Über die Kohlehydratgruppe des Milznucleoproteids. I. Mitteilung	151
Hoppe-Seyler, G. Über den Blutverlust bei der Menstruation. II. Mitteilung	154
Abderhalden, Emil, und **Yutaka Teruuchi.** Über den Abbau einiger Aminosäuren und Peptide im Organismus des Hundes	159
Bechhold, H., und **P. Ehrlich.** Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Ein Beitrag zum Studium der «innern Antisepsis»	173
Lohrisch, Hans. Über die Bedeutung der Cellulose im Haushalte des Menschen. I. Mitteilung	200
Cohnheim, Otto. Über Glykolyse. IV. Mitteilung	253
— — Notiz über das Erepsin	286
Guerrini, G. Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten. II. Mitteilung. Über die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat. Mit einer Kurvenzeichnung im Text	287
Küster, William. Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe . .	294

Für das nächste Heft sind Arbeiten eingegangen von:

Waldemar Koch, J. Buraczewski und L. Marchlewski, C. Neuberg, F. Fischler, Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, Emil Abderhalden und Franz Samuely, Emil Abderhalden und B. Babkin, Emil Abderhalden und P. Rona.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden zu 6 Heften, jedes zu ungefähr 5—6 Bogen. Die Hefte erscheinen in Zwischenräumen von 1—2 Monaten. Preis des Bandes 12 Mark.

Die in dieser Zeitschrift zu publizierenden Arbeiten werden, wenn nicht der große Umfang derselben es untunlich erscheinen läßt, streng in der Reihenfolge, in welcher sie der Redaktion zugehen, aufgenommen. — Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in der Regel am Schluß des Heftes mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 25 Mark. Von jeder Arbeit werden dem Verfasser 50 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

- 4 MAY

Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten.

II. Mitteilung.

Über die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat.

Von

G. Guerrini.

Mit einer Kurvenzeichnung im Text.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie der Kgl. Universität zu Neapel, geleitet von G. Galeotti.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. Februar 1906.)

Auch die Fällung des Eieralbumins durch Na_2SO_4 (vgl. Galeotti, Diese Zeitschrift, Bd. XL, S. 5—6) stellt einen Vorgang dar, welcher von der Konzentration dieses Salzes abhängt. Wie bei der Fällung durch $(NH_4)_2SO_4$ besteht auch in diesem Fall die feste Phase bloß aus Eieralbumin.

Dieses ergibt sich aus den folgenden Untersuchungen, die in einer ähnlichen Weise vorgenommen wurden, wie die von Galeotti (a. a. O., S. 463) zu demselben Zweck mit $(NH_4)_2SO_4$ angestellten.

Aus der Analyse der Niederschläge von Eieralbumin und der entsprechenden Lösungen ergab sich folgendes:

I.

Lösung:	Wasser	0,9364 g	=	86,74 %
	Eieralbumin	0,1297 »	=	1,19 %
	Na_2SO_4	1,6505 »	=	12,07 %
Niederschlag:	Wasser	11,8548 »		
	Eieralbumin	0,1626 »		
	Na_2SO_4	0,1296 »		

Berechnet man nun nach der Analyse der Lösung die Menge von Na_2SO_4, die in den 0,9369 g Wasser, welches den Niederschlag imbibiert, enthalten ist, so erhält man 0,1304 g;

Na_2SO_4, die man von den Zahlen des Sulfates des Niederschlags abrechnen muß, weil sie der flüssigen Phase in Wirklichkeit gehören.

II.

Lösung:	Wasser	6,7135 g	=	87,07%
	Eieralbumin	0,2512 »	=	3,25%
	Na_2SO_4	0,7458 »	=	9,67%
Niederschlag:	Wasser	1,1244 »		
	Eieralbumin	0,0889 »		
	Na_2SO_4	0,1243 »		

Menge des Sulfates, die der Imbibitionsflüssigkeit gehört, = 0,1249.

III.

Lösung:	Wasser	8,0192 g	=	88,48%
	Eieralbumin	0,0461 »	=	0,50%
	Na_2SO_4	0,9973 »	=	11,01%
Niederschlag:	Wasser	1,0604 »		
	Eieralbumin	0,1075 »		
	Na_2SO_4	0,1307 »		

Sulfatmenge, die der Imbibitionsflüssigkeit gehört, = 0,1319.

Daraus ergibt sich also:

Untersuchung	Na_2SO_4-Menge aus der Analyse des Niederschlages	Na_2SO_4-Menge, die der Imbibitionsflüssigkeit des Niederschlags gehört	Unterschied
I.	0,1294	0,1304	— 0,0008
II.	0,1243	0,1249	— 0,0006
III.	0,1307	0,1319	— 0,0012

In den folgenden Untersuchungen zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen des Eieralbumins und des Natriumsulfats in Lösungen, die sich in Gegenwart von einem Eieralbuminniederschlag befinden, habe ich eine einfachere und raschere Methode angewendet, als die von Galeotti für $(NH_2)_4SO_4$ gebrauchte.

Zu einer gewissen Menge von Eieralbumin fügte man eine gewisse Menge Wasser zur Fällung der Eierglobuline hinzu. Das klare Filtrat wurde mit Natriumsulfat bei einer Temperatur von + 37° C. übersättigt. Der im Wasser aufgelöste Nieder-

schlag wurde nochmals bei derselben Temperatur gesättigt. Diese Manipulation wiederholte man dann ein drittes Mal.

Das auf diese Weise gereinigte Eieralbumin wurde einfach in wenig destilliertem Wasser gelöst.

Diese Lösung wurde dann auf eine bestimmte Anzahl von geschlossenen Gefäßen verteilt, und zu den verschiedenen Portionen verschiedene Mengen einer sehr konzentrierten Na_2SO_4-Lösung hinzugefügt. Hierauf erhielt man die Gefäße 24 Stunden lang bei konstanter Temperatur. Die einzelnen Temperaturen sind aus den folgenden zusammenfassenden Tabellen ersichtlich.

Die vom Albuminniederschlag durch Filtration getrennte Lösung wurde in folgender Weise analysiert.

In ein gewogenes, mit Deckel versehenes Gefäßchen brachte ich eine gewisse Menge der filtrierten Flüssigkeit und wog dasselbe. Diese Lösung wurde dann bei niedriger Temperatur verdunstet und nach deren vollständiger Austrocknung wieder gewogen. Die getrocknete Substanz wurde dann mit siedendem Wasser behandeit und die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter hindurch filtriert, welches nach dem Trocknen wieder gewogen wurde. Somit war mir das Gewicht der Flüssigkeit, d. h. das Gesamtgewicht der Lösung, das Gewicht des Trockenrückstandes derselben und das Gewicht des Albumins bekannt.

Aus diesen Daten berechnete ich das Gewicht des Wassers und des Na_2SO_4.

Zuerst suchte ich die Isothermen zu ermitteln, die sich auf nicht gesättigte und einen Eieralbuminniederschlag haltende Na_2SO_4-Lösungen beziehen. Doch bemerkte ich sofort, daß diese Isothermen wenigstens für die Temperatur, bei der ich meine Untersuchungen ausführte, ganz kurz waren, und daß es praktisch unmöglich ist, Punkte desselben zu erhalten. Dann dachte ich, die Lösungen zu untersuchen, die in Berührung mit dem Albuminniederschlag und mit den Krystallen von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ blieben. Ich suchte nämlich folgende dreiphasische Systeme zu bestimmen.

Eieralbuminniederschlag
$Na_2SO_4 + 10\ H_2O$
Eieralbumin $+ H_2O + Na_2SO_4$.

Zu diesem Zweck führte ich 6 Reihen von Analysen aus, von denen ich hier nur drei zusammenfassende wiedergeben will.

In einer gewissen Zahl von Gefäßen machte ich folgende Mischungen.

	Eieralbumin	Gesättigte Na_2SO_4-Lösung	Übersättigte Na_2SO_4-Lösung
I.	10	0	0
	10	0	15
	10	10	15
	15	15	15
II.	5	0	5
	5	5	5
	5	10	5
	5	15	5
III.	5	0	5
	5	5	5
	5	10	5

Diese zuerst völlig klaren Lösungen wurden mit einem kleinen Krystall von Dekahydrat geimpft; sodann setzten sich allmählich Krystalle ab und es bildeten sich Flocken von gefälltem Albumin. Ich muß erwähnen, daß ich bei ähnlichen bei derselben Temperatur ausgeführten Untersuchungen auch Impfungen mit Hexahydrat vorgenommen habe, ohne jemals eine Krystallisation dieses Salzes zu bekommen. Dagegen erhielten wir beständig Dekahydratkrystalle, wie aus geeigneten Analysen hervorging.[1])

In den folgenden Tabellen sind die Analysenergebnisse von diesen drei Untersuchungsreihen zusammengestellt.

Mit diesen Daten konnte ich keine Kurven in dem Dreieck konstruieren, in welchem man gewöhnlich die Isothermen der dreiphasischen Systeme darzustellen pflegt, weil die von

[1]) Bei anderen Untersuchungen über denselben Gegenstand und mit einer ähnlichen Methode gelang es mir jedoch, Krystallisation von anderen Na_2SO_4-Hydraten zu erhalten, besonders von Hexahydrat im Gleichgewicht mit Eieralbumin enthaltenden Lösungen. (G. Galeotti.)

mir gefundenen Punkte zu nahe nebeneinander lagen. Infolgedessen hätten die Kurven keine hinlängliche Deutlichkeit gehabt. Ich beschränkte mich infolgedessen darauf, einfachere Kurven aufzuschreiben, die die Schwankungen der Albuminkonzentration, auf den Ordinaten dargestellt, in Verhältnis zu den auf den Abszissen angegebenen Konzentrationen des Sulfates zur Anschauung bringen.

Tabelle I.

Zusammenfassung der Analyse			%-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H_2O	Na_2SO_4	Albumin	H_2O	Na_2SO_4
0,0462	8,3340	1,2545	4,80	86,50	8,69
0,3296	8,4444	0,8647	3,42	87,61	8,96
0,3827	13,0558	1,4179	2,57	87,88	9,54
0,1276	10,4831	1,4351	1,06	87,02	11,91

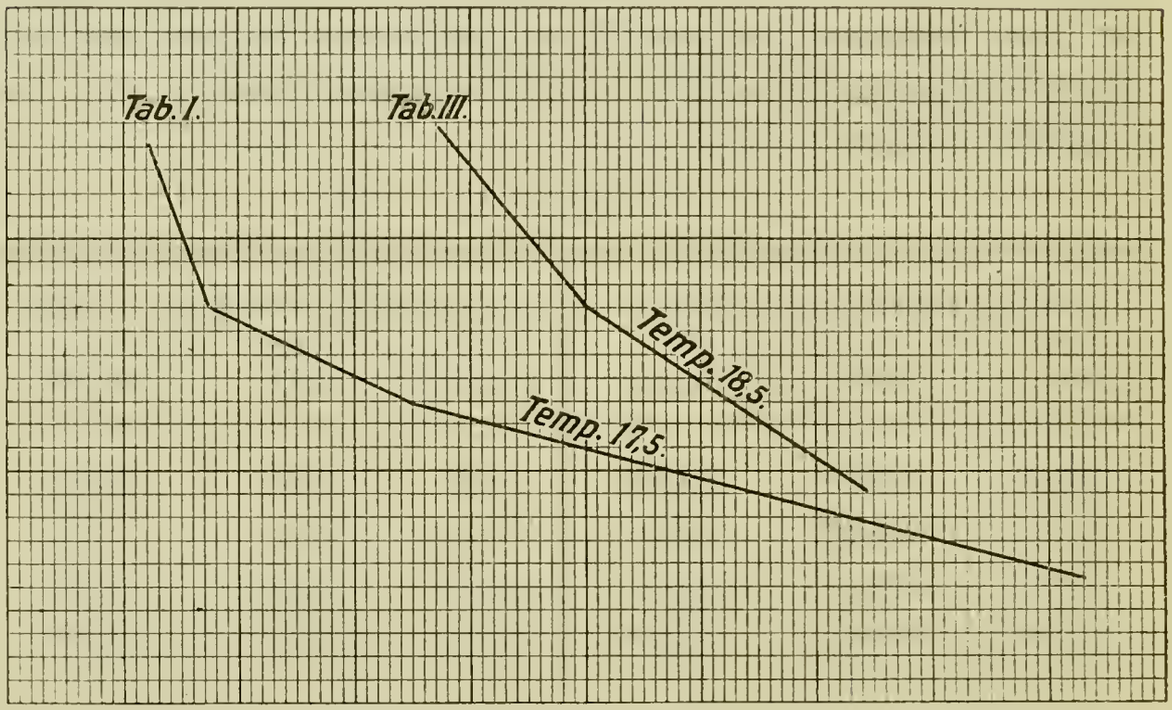
Tabelle II.

Zusammenfassung der Analyse			%-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H_2O	Na_2SO_4	Albumin	H_2O	Na_2SO_4
0,4960	8,9575	0,9021	4,79	86,50	8,70
0,3433	8,7444	0,9507	3,42	87,11	9,46
0,4229	14,1512	1,5069	2,63	88,00	9,36
0,2166	15,8651	1,9715	1,20	87,88	11,91

Tabelle III.

Zusammenfassung der Analyse			%-Zusammensetzung der Lösung		
Albumin	H_2O	Na_2SO_4	Albumin	H_2O	Na_2SO_4
0,5368	10,1062	1,1502	4,77	85,50	9,72
0,4133	10,0557	1,7252	3,39	86,40	10,20
0,3344	16,1674	2,0595	1,80	87,00	11,19

Auf diese Weise konnte ich zwei Isothermen, die eine für die Temperatur von + 18,5° C. und die andere für die Temperatur von + 17° C. aufzeichnen.



Man sieht also, daß in einem dreiphasischen System aus drei Komponenten eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration erhalten werden konnte und daß die Na_2SO_4-Konzentrationen und die Albuminkonzentrationen mit Kontinuität variieren. Die Übereinstimmung der oben erwähnten experimentellen Ergebnisse und anderer ähnlicher, die ich der Kürze halber nicht erwähnt habe, beweist, daß diese Kontinuität wirklich besteht, und daß die Konzentrationsschwankungen des Albumins und des Sulfats von einem Versuch zum anderen nicht zufällig und ohne Regel auftreten, sondern von einer gewissen Gesetzmäßigkeit bestimmt werden. Dieses Ergebnis der Veränderlichkeit in den Konzentrationen von Lösungen, die sich in Gegenwart von zwei immer gleichen festen Phasen, d. h. vom gefällten Eieralbumin und dem Dekahydrat befinden, ist ziemlich überraschend. Zunächst ist sie in Widerspruch mit der Phasenregel, doch besitzt dies keine wichtige Bedeutung, da, wie Galeotti[1]) klargelegt hat, man es nicht erwarten darf,

[1]) Zeitschrift. f. physik. Chemie, Bd. LIV, Heft 6.

daß die Phasenregel in Systemen, die Kolloide enthalten, verwirklicht werden, weil die Kolloide besondere Eigenschaften besitzen, infolge deren die thermodynamischen Gesetze, die für die chemischen Stoffe im allgemeinen gelten, auf dieselben keine strenge Anwendung finden können.

Ein zweiter Punkt bleibt noch schwer zu verstehen, nämlich die Ursache für die Schwankungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phase, wenn die festen Phasen, mit denen sie in Berührung steht, und die übrigen Bedingungen konstant bleiben.

Zweierlei Annahmen kann man bezüglich dieser Erscheinung aufstellen:

I. Daß die von mir analytisch gefundenen Punkte zu labilen Isothermen gehören, denjenigen ähnlich, die Galeotti synthetisch für das $(NH_4)_2SO_4$ (vgl. die zitierte Arbeit) erhalten hat.

II. Oder daß es sich um ein Pseudo-Gleichgewicht handelt, um ein Gleichgewicht nämlich, dessen Zustand von den Anfangsbedingungen abhängt.